

УДК 621.921.343

Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, В. Я. Забуга,
Г. Г. Цапюк, А. Н. Панова, Г. А. Базалий (г. Киев)

Влияние модифицирования поверхности нанодисперсных алмазов на их термостойкость

Изучено влияние модифицирования поверхности наноалмаза на термостойкость путем изменения ее функционального покрова. Модифицирование наноалмаза высокотемпературной активацией поверхности с последующей химической обработкой приводит к уменьшению концентрации металлических примесей и кислородсодержащих поверхностных групп, которые десорбируются при температурах ниже 773 К. В результате этого скорость окисления на воздухе модифицированных алмазов при достижении температуры 773 К уменьшается в 1,7 раза. Температура начала окисления сдвигается на 100 градусов.

Ключевые слова: нанодисперсные алмазы, термостойкость, модифицирование, поверхность.

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам поверхности, а также возможности направленно регулировать эти свойства, порошки нанодисперсного алмаза детонационного синтеза являются перспективными для создания новых композиционных материалов, поликристаллов и адсорбентов.

Целью настоящей работы является исследование влияния модифицирования алмазной поверхности путем изменения ее функционального покрова на термостойкость — способность материала сохранять неизменными химическое строение и физические свойства при повышении температуры. Термостойкость зависит от природы вещества и определяется прочностью химических связей в нем, механизмом и кинетикой термических реакций. Количественно термостойкость можно охарактеризовать максимальной температурой, при которой вещество химически не изменяется [1].

Известно, что состояние поверхности нанодисперсного алмаза, объемные и поверхностные примеси оказывают существенное влияние на его термостойкость. Предыдущими исследованиями авторов было показано, что даже микроколичество металлических примесей оказывает заметное влияние на степень термостойкости порошков детонационного алмаза [2].

Одним из эффективных методов повышения термостойкости алмазов является модифицирование их поверхности.

Существуют три основные группы методов модифицирования алмазной поверхности:

- изменение состава функционального покрова алмазной поверхности;
- имплантирование алмазной поверхности;
- нанесение различных покрытий.

Как известно, нанодисперсные частицы алмаза детонационного синтеза состоят из упорядоченного кристаллического ядра и химически лабильной,

разрыхленной поверхности. Носителем основных свойств нанопорошков алмаза является ядро. Поверхность частиц стабилизирована продуктами взаимодействия поверхностных атомов алмаза с веществом окружающей среды — функциональным покровом: продуктами окисления и компонентами воздуха [3]. Знак и величина заряда, химический состав поверхности зависят от адсорбционной способности поверхности кластера.

Методы исследования. Объектом исследования был порошок нанодисперсного алмаза, синтезированный украинской фирмой “АЛИТ” путем детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом.

С целью изменения состава функционального покрова проводили модифицирование поверхности порошка исходного нанодисперсного алмаза (образец 1) путем специальной обработки (образец 2) по схеме, приведенной на рис. 1.

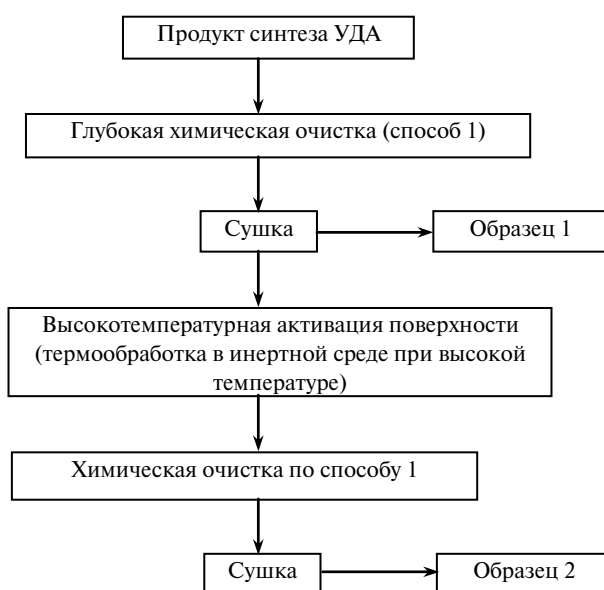


Рис. 1. Схема подготовки образцов.

Полученные образцы были исследованы физико-химическими методами с целью определения удельной поверхности $S_{БЭТ}$, площади эффективных адсорбционных центров $S_{уд.эф}$, знака и величины заряда поверхности ξ , количества металлических примесей.

Металлические примеси определяли микрорентгеноспектральным анализом несгораемых остатков образцов.

Величину удельной поверхности $S_{БЭТ}$ определяли методом БЭТ [4, 5].

Площадь эффективных адсорбционных центров $S_{уд.эф}$ определяли на основании данных по исследованию электрохимической адсорбции водорода на поверхности нанодисперсных алмазных порошков:

$$S_{эф} = Q/\Delta\varphi C_{из.гр}, \quad (1)$$

где Q — количество электричества, Кл, затрачиваемое на адсорбцию водорода из фонового раствора (0,9 %-ного раствора хлористого натрия) и определяемого методом катодных потенциодинамических импульсов [6]; $\Delta\varphi$ — интервал потенциалов, при котором осуществляется адсорбция водорода на

порошках, V ($\Delta\phi = 0,5—0,7$ В); $C_{из.гр}$ — емкость изотропного графита, являющегося подложкой при проведении исследований, равная $8 \cdot 10^{-2}$ Ф/м² [7].

Величину и знак заряда ξ определяли методом электрофореза на приборе “Дзета-Потенциал” [5].

Изменение функционального покрова оценивали методом программированной термодесорбции. Термодесорбционные спектры порошков нанодисперсных алмазов снимали на масс-спектрометре МИ 1201 со скоростью нагрева 30 град/мин в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Па в интервале температур 293—1073 К [8].

Оценку термостойкости нанодисперсных алмазных порошков в воздушной среде проводили методом гравиметрического контроля изменения массы образца при постоянной температуре в течение одного часа и кинетическим методом с использованием модели образца “уголь в цилиндрическом стаканчике” с гравиметрическим контролем, который позволяет получать константы скорости реакции, не искаженные массопереносом и теплопереносом, так как в нем количественно учитывается влияние как внешнего, так и внутреннего массопереноса газа [6, 9, 10].

Результаты и обсуждение. В табл. 1 представлены результаты исследования основных физико-химических характеристик исходных (образец 1) и модифицированных (образец 2) нанопорошков алмаза. На рис. 2 приведены термодесорбционные спектры атомарного кислорода [O], диоксида углерода CO₂ и воды с их поверхности.

Таблица 1. Физико-химические характеристики поверхности исходного и модифицированного алмазных порошков

Образец	Содержание металлических примесей, %	$S_{БЭТ}$, м ² /г	Q , Кл	$S_{уд. эф.}$, м ² /г	$S_{уд. эф.}$, %	ξ , В
1	0,383	177,7	3	28,4	16	+0,0119
2	0,190	178,26	0,66	9	5	+0,0061

Из представленных данных следует, что в результате высокотемпературной активации поверхности с последующей химической обработкой уменьшились в два раза количество металлических примесей (преимущественно железа), в три раза площадь, занимаемая активными адсорбционными центрами, и в два раза величина заряда поверхности, что свидетельствует о значительном изменении функционального покрова поверхности. Этот вывод подтверждают и представленные на рис. 2 термодесорбционные спектры.

При температуре 393 К на обоих образцах наблюдаются одинаковые максимумы выделения воды (см. рис. 2). Они связаны с десорбцией физически адсорбированной воды. Анализ термодесорбционных спектров показал, что количество химически связанной воды в модифицированном образце несколько выше, в то же время количество адсорбированного атомарного кислорода в образце 2 ниже. Наиболее существенные различия имеют термодесорбционные кривые выделения CO₂, связанного с деструкцией карбонильных и карбоксильных групп — для образца 2 на кривой имеется один интенсивный пик при температуре 773 К.

Влияние изменения функционального покрова на термостойкость нанопорошков алмаза было исследовано методом гравиметрического контроля из-

менения массы образца при постоянной температуре в течение одного часа в воздушной среде. На рис. 3 приведены кривые потери массы образцов от температуры. Из рисунка следует, что начало процесса окисления алмаза после специальной обработки сдвигается на 100 градусов.

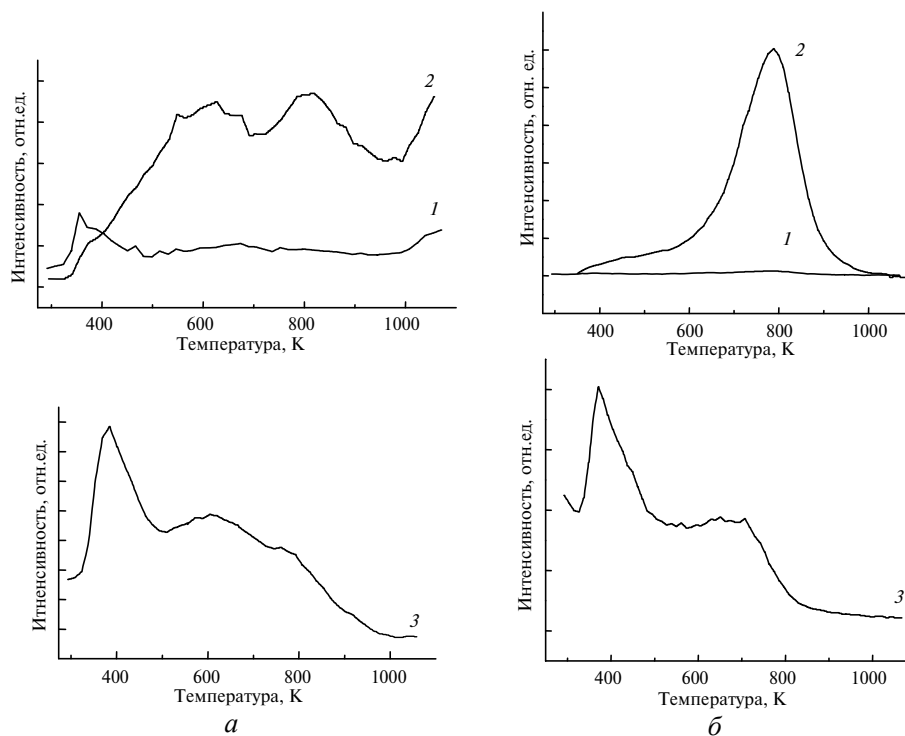


Рис. 2. Термодесорбционные спектры образцов 1 (а) и 2 (б): 1 — [O]; 2 — CO₂; 3 — H₂O.

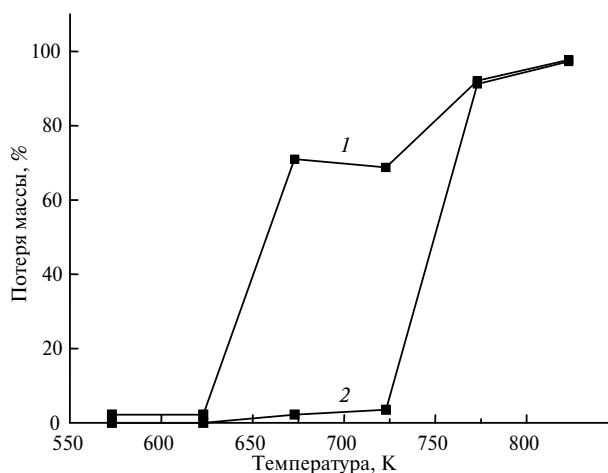


Рис. 3. Зависимость потери массы от температуры образцов 1 (1) и 2 (2).

Из анализа термодесорбционных спектров CO₂ (см. рис. 1) и хода кривой потери массы образцов (см. рис. 3) видно, что при температуре 653 К наблюдается пик окисления образца 1 и пик выделения CO₂ с поверхности этого же образца, которые отсутствуют у образца 2 (модифицированного). В то же время при температуре 773 К наблюдаются интенсивные пики выделения

CO₂ с поверхности обоих образцов и их интенсивное окисление. По-видимому, это свидетельствует о том, что на поверхности образца 1 существуют два вида реакционно-способных атомов углерода, на образце 2 — только один в более высокотемпературной области.

Для выяснения механизма влияния двухстадийной обработки поверхности алмаза на термостойкость были сняты кинетические кривые (рис. 4).

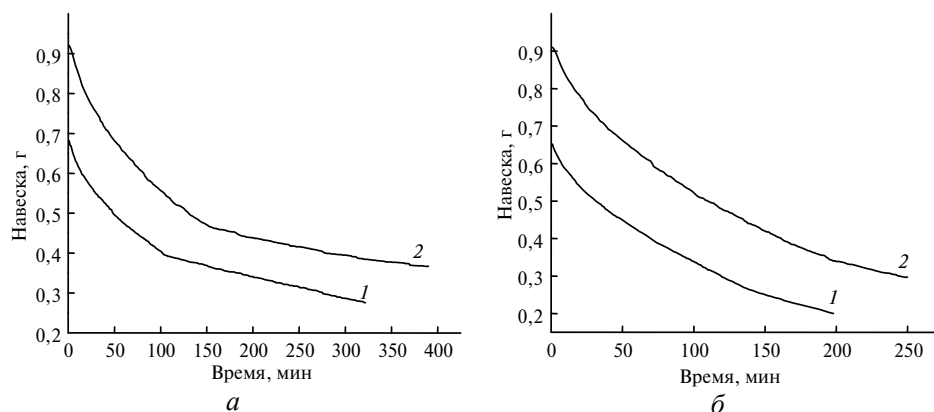


Рис. 4. Кинетические кривые окисления образцов 1 (1) и 2 (2) при температуре 703 (а) и 723 (б) К.

Константы скорости определяли методом с использованием модели образца “уголь в цилиндрическом стаканчике” на основе уравнения кинетической кривой:

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{AC_0} + \frac{1}{kC_0} \ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}, \quad (2)$$

где k — константа скорости реакции, см³/(моль·мин); A — диффузионная постоянная в газовой фазе, г²·см³/(моль·мин); G — емкость стаканчика, выраженная в граммах алмаза; g_0 , g_1 и g — исходная, начальная и текущая масса образца, г; h_1 и h — начальная и текущая безразмерная высота образца; t_1 и t — начальное и текущее время, мин; C_0 — концентрация кислорода в воздухе, моль/см³.

В использованной методике константы скорости определяли на отрезках кинетических кривых, соответствующих степеням превращения 0,3—0,7 [8].

Температурные зависимости констант скорости реакции выражали уравнением Аррениуса, параметры уравнения (предэкспоненциальный множитель k^0 и энергию активации E) рассчитывали по методу наименьших квадратов. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, двухстадийная обработка алмазов мало влияет на величину энергии активации, но на два порядка уменьшает величину предэкспоненциального множителя и в 1,7 раза — константы скорости реакции. Необходимо отметить, что предэкспоненциальный множитель константы скорости окисления пропорционален количеству активных центров на реагирующей поверхности [6]. Поэтому уменьшение константы k связано с тем, что двухстадийная обработка алмазов значительно снижает количество активных центров, на которых протекает реакция окисления.

Этот вывод подтверждает данные, приведенные в табл. 1, из которых следует, что двухстадийная обработка поверхности нанодисперсных алмазных порошков приводит к существенному уменьшению количества электричества, затрачиваемого на адсорбцию водорода, и площади эффективных адсорбционных центров на поверхности алмазов. По-видимому, активными центрами, ответственными за окисление алмаза являются примесные атомы. Кроме того, проведенная обработка изменяет состав функциональных групп на поверхности алмазного порошка. Это приводит к изменению скорости окисления в начальном периоде процесса, т. е. при небольших степенях превращения. Снижение скорости окисления обработанного алмаза на начальном этапе связано с созданным при обработке функциональным покровом. Весьма информативным подтверждением данного предположения являются термодесорбционные спектры. Из рис. 2 видно, что при температуре 773 К на обработанной поверхности наблюдается максимум десорбции CO₂. При этой же температуре наблюдается интенсивное окисление (см. рис. 3).

Таблица 2. Константы скорости реакции окисления образцов 1 и 2 и параметры уравнения Аррениуса

Обра- зец	k , см ³ /(моль·мин), при температуре		E , кДж/моль	k^0 , см ³ /(моль·мин)
	723 К	703 К		
1	2410	556	323±64	$5,62 \cdot 10^{26}$
2	1384	350	299±46	$5,62 \cdot 10^{24}$

Из этого можно сделать вывод, что до температуры 773 К поверхность модифицированных алмазов защищена от окисления химически связанными функциональными кислородсодержащими группами.

Выводы

Модифицирование поверхности наноалмазов путем высокотемпературного активирования с последующей химической обработкой минеральными кислотами приводит к существенному уменьшению содержания металлических примесей и блокированию активных центров поверхности функциональными кислородсодержащими группами с более прочной химической связью.

Исходя из значений предэкспоненциального множителя k^0 , количество активных центров на поверхности снизилось на два порядка. В результате этого скорость окисления на воздухе модифицированных алмазов до температуры 773 К уменьшается в 1,7 раза, а температура начала окисления сдвигается на 100 градусов.

1. *Химическая энциклопедия*: В 5 т. / Под ред. Н. С. Зефирова. — М.: Большая рос. энцикл., 1995. — Т. 4. — С. 546—547.
2. *Богатырева Г. П., Забуга В. Я., Цапок Г. Г., Кузьмич А. Н.* Влияние микроколичеств примесей ультрадисперсного алмаза на кинетику его окисления // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2004. — Вып. 7. — С. 107—110.
3. *Даниленко В. В.* Синтез и спекание алмаза взрывом. — М.: Энергоатомиздат, 2003. — 272 с.
4. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. под ред. К. В. Чмутова. — М.: Мир, 1970. — 407 с.

5. *Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ* / Под ред. Г. П. Богатыревой. — Киев: ИСМ АН Украины, 1992. — 38 с.
6. *Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Бударин В. Л. та ін.* Стационарні режими каталітичного окиснення сажі // Укр. хім. журн. — 2004. — **70**, № 3. — С. 32—35.
7. *Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Gvyzdovskay V. L., Gavrilova V. S.* The use of cathode potentiodynamic pulses for a quantitative assessment of efficient conducting centers at the surface // Papers 7th Eur. Conf. on Applications of Surface and Interface Analysis. — Göteborg: John Wiley & Sons, 1997. — P. 2263—2266.
8. *Богатырева Г. П., Ищенко Е. В., Маринич М. А. и др.* Каталитические свойства Pd, Pd—Ag, Ag, нанесенных на алмазные субмикророшки // Сверхтв. материалы. — 2000. — № 2. — С. 65—72.
9. *Забуга В. Я., Педь Л. Л., Вязьмитина О. М.* Влияние SiO₂ на окисление угля во внешне-диффузионном режиме // Химия твердого топлива. — 1985. — № 6. — С. 41—46.
10. *Цапюк Г. Г.* Каталіз окиснення вуглецю сполуками лужних і перехідних металів: Авторефер. дис. ... канд. хім. наук. — Київ, 2001. — 19 с.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Национальный ун-т им. Тараса Шевченко

Поступила 11.03.08